

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 27 807.5

Anmeldetag: 21. Juni 2002

Anmelder/Inhaber: Honeywell Speciality Chemicals Seelze GmbH,
Seelze/DE

Bezeichnung: Silylalkylester von Anthracen- und Phenanthrenkarbonsäuren

IPC: C 07 F 7/18

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 8. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

A 9161
03/00
EDV-L

Dzierzon

UEXKÜLL & STOLBERG

PATENTANWÄLTE

BESELERSTRASSE 4
D - 22607 HAMBURG

Honeywell Speciality Chemicals
Seelze GmbH
Wunstorfer Str. 40
30926 Seelze

DR. J.-D. FRHR. von UEXKÜLL (- 1992)
DR. ULRICH GRAF STOLBERG (- 1998)

EUROPEAN PATENT ATTORNEYS
EUROPEAN TRADEMARK ATTORNEYS
DIPL.-ING. JÜRGEN SUCHANTKE
DIPL.-ING. ARNULF HUBER
DR. ALLARD von KAMEKE
DIPL.-BIO. INGEBORG VOELKER
DR. PETER FRANCK
DR. GEORG BOTH
DR. ULRICH-MARIA GROSS
DR. HELMUT van HEESCH
DR. JOHANNES AHME
DR. HEINZ-PETER MUTH
DR. MARTIN WEBER-QUITZAU
DR. BERND JANSEN
DR. ALBRECHT von MENGES
DR. MARTIN NOHLEN
MÜNCHEN
DIPL.-ING. LARS MANKE
RECHTSANWALT IN HAMBURG
DR. FRANK DETTMANN
Juni 2002
P 60918 UMG/HO/wo

Silylalkylester von Anthracen- und Phenanthrencarbonsäuren

Die vorliegende Erfindung betrifft Silylalkylester, insbesondere von Anthracen- und Phenanthrencarbonsäuren, ein Verfahren zu deren Herstellung, Zusammensetzungen und Polysiloxan-Zusammensetzungen, die die erfindungsgemäßen Silylalkylester enthalten und insbesondere in der Halbleiterindustrie zur Herstellung von anti-reflexierenden Schichten für photolithographische Anwendungen eingesetzt werden können.

Die Fortschritte in der Halbleiterindustrie beruhen auf der fortwährenden Entwicklung neuer Generationen von integrierten Schaltungen, die eine höhere Leistung und Funktionalität bei immer kleiner werdenden Abmessungen aufweisen müssen. Dies führt zu neuen Herausforderungen in vielen Verfahren, die bisher in der Halbleiterherstellung verwendet werden. Eines der wichtigsten dieser Verfahren ist die Photolithographie.

Seit langem ist es bekannt, dass Abweichungen in der Linienstärke von durch Photolithographie erzeugten Mustern durch optische Interferenz von Licht verursacht werden können, das von einer

darunterliegenden Schicht eines Halbleiter-Wafers refelektiert wird. Ebenfalls können Schwankungen in der Dicke der Photore sistenschicht, die durch die Topographie eines darunterliegenden Substrats oder Schicht zu Stande kommen, Abweichungen in der 5 Liniенstärke verursachen. Aus dem Stand der Technik ist es bekannt, anti-reflexierende Schichten unter einer Photore sistenschicht aufzubringen, um die aus der Reflexion des durch strahlenden Lichts herrührende Interferenz zu vermindern. Solche Schichten sind teilweise auch in der Lage, die Wafer-Topographie 10 zu ebnen und damit eine einheitlichere Dicke der Photoresist schicht zu erzeugen, was zu geringeren Abweichungen in der Liniенstärke beiträgt.

Organische Polymere sind bereits in anti-reflexierenden Schichten 15 bei der Bestrahlung von Photoresistmaterialien bei herkömmlichen Wellenlängen (365 nm, 436 nm), aber auch bei neuerdings eingesetzten, kürzeren Wellenlängen (248 nm) verwendet worden. Sie teilen jedoch viele chemische Eigenschaften mit den organischen Photoresistmaterialien und können somit sinnvolle Prozessabfolgen 20 einschränken. Außerdem vermischen sie sich mit den Photoresist schichten, was in herkömmlicher Weise durch Zugabe von Additiven vermieden werden soll. Ein Beispiel für geeignete Additive sind durch Wärme aushärtende Bindemittel, wie sie in der US-A- 5 693 691 beschrieben sind.

Ein weiteres, in anti-reflexierenden Schichten eingesetztes 25 Material ist Siliciumoxynitrit, das hauptsächlich durch destruktive Interferenz und weniger durch Absorption wirkt und dadurch eine sehr genaue Kontrolle der Schichtdicke erforderlich macht. Dies erschwert seinen Einsatz, wenn sehr unebene Topographien 30 beschichtet werden sollen. Da Siliciumoxynitrit typischerweise durch chemische Dampfaufbringung, die Photoresistschichten jedoch unter Verwendung von Schleudertechniken aufgebracht werden, wird die Komplexität der Herstellung von Halbleitern noch erhöht.

Eine weitere Klasse von Materialien sind sogenannte Aufschleuder- 35 Glaszusammensetzungen, die auch als spin-on-glass-Zusammen-

setzungen bezeichnet werden. Beispielsweise offenbart die US-A-5 100 503 eine Lösung aus vernetztem Polyorganosiloxan, die ein anorganisches Pigment, z.B. TiO_2 , u.a., und einen Haftverbesserer enthält. Zwar können mit solchen Polyorganosiloxan-Farbstoff-5 Kombinationen planarisierende Schichten erzeugt werden, jedoch sind sie für die Bestrahlung im kurzweligen Ultraviolett-Bereich, z.B. bei 248 und 193 nm nicht optimal geeignet, der zunehmend für die Herstellung von Halbleitern mit sehr geringen Abmessungen verwendet wird. Außerdem sind nicht alle anorga-10 nischen Farbpigmente für eine Einarbeitung in beliebige Aufschleuder-Glaszusammensetzungen geeignet.

Die WO-A-00/77575 offenbart Aufschleuderglaszusammensetzungen, die ein Siloxanpolymer und eine einbaubare absorbierende 15 organische Verbindung enthalten. Beispielsweise weisen diese Verbindungen eine chromophore Gruppe mit 1 bis 3 kondensierten oder nicht kondensierten Benzolringen und eine an die chromophore Gruppe gebundene reaktive Gruppe auf, z.B. Hydroxy-, Amin- oder Carboxylgruppen sowie substituierte Silylgruppen, bei denen 20 Silicium an eine, zwei oder drei Alkoxygruppen oder an Halogen gebunden ist. Die reaktive Gruppe kann direkt an das Chromophor oder über eine Kohlenwasserstoffbrücke mit dem Chromophor verbunden sein. Diese Verbindungen, z.B. 9-Anthracencarbonsäure(triethoxysilyl)methylester, weisen eine starke Absorption bei 25 Wellenlängen im ultravioletten Bereich, z.B. 193 nm, 248 nm oder 365 nm, auf und eignen sich somit auch für moderne photolithographische Verfahren. Sie bedürfen jedoch hinsichtlich ihrer hydrolytischen und thermischen Stabilität noch Verbesserungen, was für die Ausbeute bei technischen Synthesen, die anschließende 30 Lagerung sowie die Herstellung von für den Schleuderprozess geeigneten Beschichtungsmaterialien, die üblicherweise in wässrig-alkoholischen Medien stattfindet, von entscheidender Bedeutung ist.

35 Die WO-A-00/77575 offenbart auch ein Verfahren zur Herstellung von 9-Anthracencarbonsäure(triethoxysilyl)methylester, bei dem 9-Anthracencarbonsäure, Chlormethyltriethoxysilan, Triethylamin

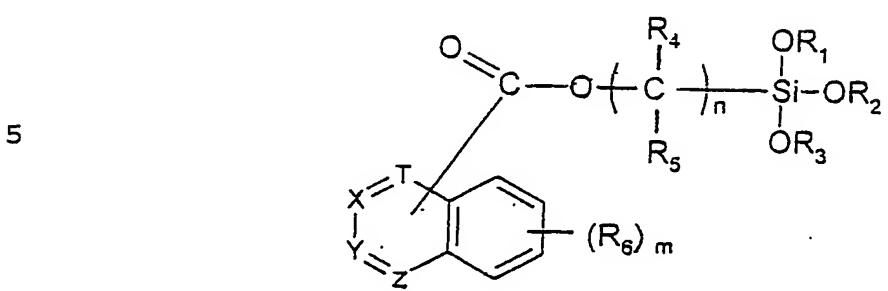
und ein Lösungsmittel gemischt und unter Rückfluss erwärmt werden. Bei Abkühlung der Reaktionsmischung bildet sich ein Feststoff und eine überstehende Lösung, wobei letztere das gewünschte Endprodukt enthält. Dieses Verfahren ist jedoch 5 hinsichtlich Ausbeute und Reinheit des gewünschten Endprodukts noch verbesserungswürdig. Zum Beispiel ergibt die Synthese von 9-Anthracencarbonsäure(triethoxysilyl)methylester eine dunkelbraune ölige Flüssigkeit, die nur etwa 25 Gew.-% Silylalkylester enthält. Außerdem ist die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches 10 aufwendig, da neben dem Dekantieren und dem Entfernen des Lösungsmittels eine säulenchromatographische Reinigung notwendig ist. Aufgrund der hohen Reinheitserfordernisse in der Halbleiterindustrie und aus wirtschaftlichen Erwägungen ist es generell 15 wünschenswert, die obigen Verbindungen in höherer Reinheit und Ausbeute isolieren zu können.

Daher liegt der Erfindung zunächst die Aufgabe zugrunde, eine licht-absorbierende Verbindung zur Verfügung zu stellen, die eine starke Absorption bei Wellenlängen im ultravioletten Licht- 20 bereich, z.B. 193 und 248 nm, aufweist sowie stabiler gegenüber hydrolytischer und/oder thermischer Einwirkung im Vergleich zu bekannten Verbindungen ist, die ein- oder mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffreste als chromophore Gruppen enthalten.

25 Es ist eine weitere Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Silylalkylestern, die mehrkernige kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe als chromophore Gruppe enthalten, zur Verfügung zu stellen, bei dem das gewünschte Endprodukt in noch höherer Ausbeute erhalten werden kann als bei konventionellen Verfahren. Insbesondere soll das Endprodukt trotz einer einfacheren Aufarbeitung des Reaktionsgemisches eine höhere Reinheit aufweisen, als es mit bekannten Verfahren möglich ist.

30 Diese Aufgaben werden durch die Silylalkylester gemäß den Ansprüchen 1 bis 10 sowie das Verfahren gemäß den Ansprüchen 37 bis 45 gelöst.

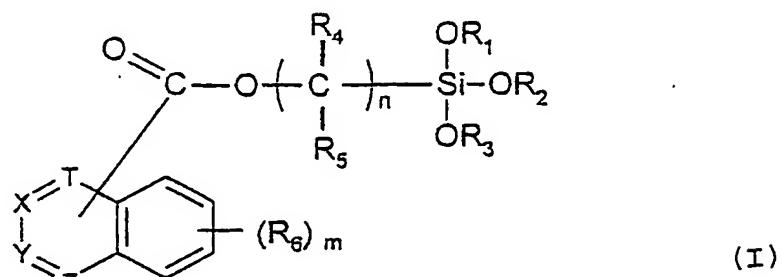
Der erfindungsgemäße Silylalkylester mit der Formel (I)



10 ist dadurch gekennzeichnet, dass
R₁, R₂ und R₃ gleich oder verschieden sind und Alkyl, Aryl und Heteroaryl bedeuten,
R₄ und R₅ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Aryl und Heteroaryl bedeuten,
15 n eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,
R₆ ein Substituent ausgewählt aus Halogen, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Hydroxy, Alkoxy, Arylether, substituierte und unsubstituierte Aminogruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, Sulfonsäuregruppe, Sulfonsäureestergruppe,
20 Sulfonyl, Thio, Thioether und Nitro ist,
m eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist,
T, X, Y und Z jeweils Kohlenstoff bedeuten,
eine m-fach mit R₆ substituierte oder unsubstituierte Benzogruppe an einer der Bindungen T-X, X-Y oder Y-Z unter Bildung eines
25 dreikernigen aromatischen Ringsystems kondensiert ist und die Silylalkylestergruppe am mittleren Ring des dreikernigen aromatischen Ringsystems substituiert ist,
wobei ein Silylalkylester mit der Formel (I) ausgenommen ist, bei dem
30 R₁, R₂ und R₃ jeweils Ethyl bedeuten,
R₄ und R₅ jeweils Wasserstoff bedeuten,
n = 1 ist,
m = 0 ist,
eine unsubstituierte Benzogruppe an der Bindung X-Y kondensiert
35 und die Silylestergruppe am 9-Kohlenstoffatom des dreikernigen aromatischen Ringsystems substituiert ist.

Die erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Silylalkylesters mit der Formel (I)

5



(I)

10

in der

R₁, R₂ und R₃ gleich oder verschieden sind und Alkyl, Aryl und Heteroaryl bedeuten,

15

R₄ und R₅ gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen,

Alkyl, Aryl und Heteroaryl bedeuten,

n eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

R₆ ein Substituent ausgewählt aus Halogen, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Hydroxy, Alkoxy, Arylether, substituierte und unsubstituierte Aminogruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe,

20

Carbonsäureamidgruppe, Sulfonsäuregruppe, Sulfonsäureestergruppe, Sulfonyl, Thio, Thioether und Nitro ist,

m eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist,

T, X, Y und Z jeweils Kohlenstoff bedeuten,

eine m-fach mit R₆ substituierte oder unsubstituierte Benzogruppe

25

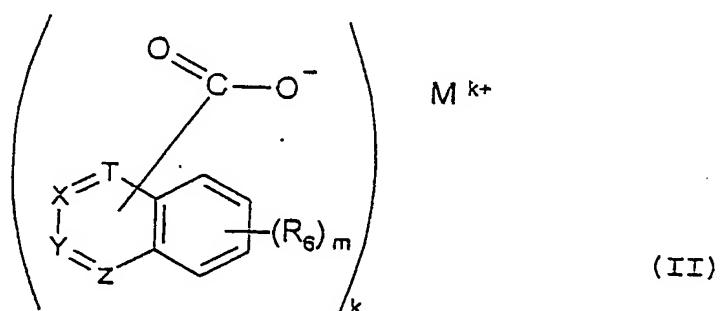
an einer der Bindungen T-X, X-Y oder Y-Z unter Bildung eines dreikernigen aromatischen Ringsystems kondensiert ist und die Silylalkylestergruppe am mittleren Ring des dreikernigen aromatischen Ringsystems substituiert ist,

zeichnet sich dadurch aus, dass ein Carbonsäuresalz der For-

30

mel (II)

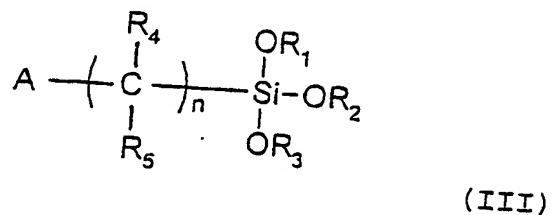
35



(II)

in der k eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist und M ein Metall ist, mit einer Organosiliciumverbindung der Formel (III)

5



10 bei der A eine nucleofuge Abgangsgruppe bedeutet, umgesetzt wird.

15 Gegenstand der Erfindung ist auch eine Zusammensetzung, insbesondere eine Lösung, die mindestens einen erfindungsgemäßen Silylalkylester und mindestens ein weiteres reaktives Silan enthält.

20 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer Polysiloxan-Zusammensetzung, insbesondere einer Polysiloxan-Lösung, bei dem die erfindungsgemäße Zusammensetzung zur Verfügung gestellt und der Silylalkylester mit dem reaktiven Silan kondensiert wird.

25 Ein noch weiterer Gegenstand ist eine Polysiloxan-Zusammensetzung, insbesondere eine Polysiloxan-Lösung, die durch das obige Verfahren erhältlich ist.

30 Die Erfindung betrifft auch ein beschichtetes Substrat, das durch ein Verfahren erhältlich ist, das das Aufbringen der erfindungsgemäßen Zusammensetzung oder Polysiloxan-Zusammensetzung auf dem Substrat (z.B. eine Halbleitervorrichtung oder ein Silizium-Wafer) und Erwärmen des Substrats mit der darauf aufgebrachten Zusammensetzung oder Polysiloxan-Zusammensetzung umfasst.

35 Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung der obigen Zusammensetzung sowie der Polysiloxan-Zusammensetzung zur Herstellung einer Beschichtung auf einem beliebigen Substrat,

insbesondere zur Herstellung von anti-reflexierenden Schichten auf einer Halbleitervorrichtung oder einem Silizium-Wafer.

Schließlich betrifft die Erfindung ein verbessertes Verfahren zur 5 photolithographischen Herstellung eines integrierten Schaltkreismusters.

In überraschender Weise wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Silylalkylester stabiler gegenüber hydrolytischer und 10 thermischer Einwirkung sind als bisher synthetisierte Verbindungen, die als chromophore Gruppen mehrkernige kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffreste enthalten. Außerdem weisen sie eine starke Lichtabsorption, insbesondere im Ultraviolettbereich, z.B. bei Wellenlängen von 193 und 248 nm auf. Dies ermöglicht 15 ihren Einsatz in reflexionsverhindernden Beschichtungsmaterialien bei photolithographischen Anwendungen, insbesondere bei der Herstellung von Halbleitervorrichtungen, die bei den obigen Wellenlängen bestrahlt werden.

20 Die durch die Formel (I) dargestellten erfindungsgemäßen Verbindungen sind Silylalkylester von Carbonsäuren eines dreikernigen kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffs.

Die Reste R_1 , R_2 und R_3 sind gleich oder verschieden und bedeuten 25 Alkyl, Aryl und Heteroaryl. In einer bevorzugten Ausführungsform bedeuten die Reste R_1 , R_2 und R_3 jeweils Alkyl, noch bevorzugter lineares oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen. Insbesondere sind die Reste R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander 30 ausgewählt aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, Butyl, 2-Methylpropyl (iso-Butyl), 1-Methylpropyl (sek.-Butyl) und 1,1-Dimethylethyl (tert.-Butyl). Es ist bevorzugt, dass die Reste R_1 , R_2 und R_3 jeweils Methyl oder Ethyl bedeuten, wobei Ethyl am meisten bevorzugt ist.

35 Die Reste R_4 und R_5 in der verbrückenden Gruppe sind gleich oder verschieden und bedeuten Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Aryl und Heteroaryl. Vorzugsweise bedeuten R_4 und R_5 jeweils Wasserstoff.

n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5, bevorzugter 1 bis 3, noch bevorzugter 1 oder 3 und am meisten bevorzugt 3.

5 R₆ ist ein Substituent ausgewählt aus Halogen, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Hydroxy, Alkoxy, Arylether, substituierte und unsubstituierte Aminogruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, Sulfonsäuregruppe, Sulfonsäureestergruppe, Sulfonyl, Thio, Thioether und Nitro. Bevorzugte Substituenten sind Halogen, Alkyl, Aryl, Hydroxy, Alkoxy und Arylether, wobei Halogen besonders bevorzugt ist.

15 Jeder der genannten kohlenwasserstoffhaltigen Reste R₁ bis R₆ kann jeweils verzweigt oder unverzweigt sein und weitere Substituenten tragen, etwa Alkyl, die wiederum verzweigt oder unverzweigt sein können.

20 m ist eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise von 0 bis 2 und insbesondere von 0 bis 1, wobei m = 0 am meisten bevorzugt ist.

25 T, X, Y und Z bedeuten jeweils Kohlenstoff. An einer der durch diese Kohlenstoffatome gebildeten Bindungen T-X, X-Y oder Y-Z ist eine weitere m-fach mit R₆ substituierte oder unsubstituierte Benzogruppe unter Bildung eines dreikernigen aromatischen Ringsystems kondensiert. Die Kondensation mit der m-fach mit R₆ substituierten oder unsubstituierten Benzogruppe kann entweder linear an der Bindung X-Y oder angular an einer der Bindungen T-X oder Y-Z erfolgen. Entsprechend handelt es sich bei dem dreikernigen kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest um ein 30 Anthracen- oder um ein Phenanthren-Grundgerüst.

35 Als Substituent R₆ der an den Bindungen T-X, X-Y oder Y-Z kondensierten Benzogruppe kommen die bereits zuvor genannten Gruppen in Betracht, die jedoch unabhängig voneinander für die jeweiligen Ringe des dreikernigen kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffrestes ausgewählt werden können.

Die Silylalkylestergruppe ist am mittleren Ring substituiert, d.h. entweder am 9- oder am 10-Kohlenstoffatom des Anthracen- oder Phenanthren-Grundgerüstes gebunden. Vorzugsweise ist die Silylalkylestergruppe am 9-Kohlenstoffatom gebunden.

5

Die jeweils andere Position des mittleren Rings kann ebenfalls einen Substituenten tragen, der vorzugsweise aus den bereits beim Substituenten R_6 aufgeführten Reste ausgewählt sein kann. Dabei ist es bevorzugt, dass das Anthracen- bzw. Phenanthren-Grundgerüst am 10-Kohlenstoffatom substituiert ist.

10

In einer noch bevorzugteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Silylalkylesters ist eine unsubstituierte Benzogruppe entweder an der Bindung X-Y oder an einer der Bindungen T-X oder Y-Z kondensiert und jeweils ist $m = 0$. Dies bedeutet, dass das gesamte kondensierte aromatische Ringsystem mit Ausnahme der Silylalkylestergruppe am 9- oder- 10-Kohlenstoffatom keine Substituenten trägt.

15

20 Insgesamt ist somit in der Formel (I) als dreikerniger kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffrest ein Anthracen- oder Phenanthrenrest, der am jeweiligen 9-Kohlenstoffatom mit der Silylalkylestergruppe substituiert ist, am meisten bevorzugt. Im Falle eines Anthracenrestes sind die Verbindungen 9-Anthracencarbonsäure-3-(trimethoxysilyl)propylester oder 9-Anthracencarbonsäure-3-(triethoxysilyl)propylester Beispiele für besonders bevorzugte erfindungsgemäße Silylalkylester. Im Falle eines Phenanthrenrestes sind 9-Phenanthrencarbonsäure(trimethoxysilyl)-methylester, 9-Phenanthrencarbonsäure(triethoxysilyl)methylester, 30 9-Phenanthrencarbonsäure(triethoxysilyl)propylester oder 9-Phenanthrencarbonsäure(trimethoxysilyl)propylester Beispiele für besonders bevorzugte erfindungsgemäße Silylalkylester.

25

30

35

Von den erfindungsgemäßen Silylalkylestern ist eine Verbindung mit der Formel (I) ausgenommen, bei der eine unsubstituierte Benzogruppe an der Bindung X-Y kondensiert ist, $n = 1$ und $m = 0$ ist, R_1 , R_2 und R_3 jeweils Ethyl und R_4 und R_5 jeweils Wasserstoff

bedeuten und die Silylestergruppe am 9-Kohlenstoffatom des dreikernigen aromatischen Ringsystems substituiert ist. Dabei handelt es sich um 9-Anthracencarbonsäure(triethoxysilyl)methyl-ester.

5

Die erfindungsgemäßen Silylalkylester können allgemein als lichtabsorbierende Mittel verwendet werden, insbesondere zur Absorption im ultravioletten Lichtbereich. In überraschender Weise zeigen erfindungsgemäße Silylalkylester, bei denen der dreikernige kondensierte aromatische Kohlenwasserstoffrest ein Phenanthrenrest ist, eine besonders breite Absorption im ultravioletten Lichtbereich auf. Sie absorbieren nicht nur bei einer Wellenlänge von 248 nm wie die auf einem Anthracenrest basierenden Verbindungen, sondern auch bei 193 nm. Im Allgemeinen ermöglicht dies ihre Verwendung als lichtabsorbierende Mittel in modernen photolithographischen Verfahren, z.B. bei der Herstellung von Halbleitern, bei denen die Photoresistschichten bei den genannten Wellenlängen bestrahlt werden, jedoch kürzere Wellenlängen, z.B. 193 nm, zur Erzeugung von Mustern mit immer kleiner werdenden Linienstärken besonders erwünscht sind. Außerdem weisen die erfindungsgemäßen Silylalkylester um die Wellenlängen 248 nm und 193 nm herum eine Absorption in einem ungefähr 10 nm breiten Bereich auf, was ebenfalls für photolithographische Anwendungen von großer Bedeutung ist. Absorbierende Verbindungen mit engen Absorptionspeaks, z.B. mit einer Breite von weniger als 2 nm um die obigen Wellenlängen herum, haben sich als weniger geeignet erwiesen.

Außerdem war es überraschend, dass erfindungsgemäße Silylalkylester, bei denen in der Formel (I) $n = 3$ ist und R_4 und R_5 jeweils Wasserstoff bedeuten, d.h. die Silylgruppe über eine Propylengruppe mit der Estergruppe verbunden ist, sowohl bei den auf einem Anthracen- als auch bei den auf einem Phenanthrenrest basierenden Verbindungen über eine höhere hydrolytische und 35 thermische Stabilität als entsprechende Verbindungen mit $n = 1$ verfügen.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung enthält mindestens einen der oben beschriebenen, erfindungsgemäßen Silylalkylester und mindestens ein weiteres reaktives Silan. Beispielsweise eignen sich solche Zusammensetzungen als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Beschichtungen, die bei photolithographischen Verfahren, z.B. bei der Halbleiterproduktion, die aus der Reflexion von durchstrahlendem Licht verursachte Interferenz vermeiden sollen.

Vorzugsweise ist das reaktive Silan ausgewählt aus Alkoxysilanen und Halogensilanen. Geeignete Alkoxysilane sind beispielsweise ausgewählt aus Triethoxysilan (HTEOS), Tetraethoxysilan (TEOS), Methyltriethoxysilan (MTEOS), Dimethyldiethoxysilan, Tetramethoxysilan (TMOS), Methyltrimethoxysilan (MTMOS), Trimethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan (PTEOS), Phenyltrimethoxysilan (PTMOS), Diphenyldiethoxysilan und Diphenyldimethoxysilan. Bevorzugte Halogensilane sind Chlorsilane, z.B. Trichlorsilan, Methyltrichlorsilan, Ethyltrichlorsilan, Phenyltrichlorsilan, Tetrachlorsilan, Dichlorsilan, Methyldichlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Chlortriethoxysilan, Chlortrimethoxysilan, Chlormethyltriethoxysilan, Chlorethyltriethoxysilan, Chlorphenyltriethoxysilan, Chlormethyltrimethoxysilan, Chlorethyltrimethoxysilan und Chlorphenyltrimethoxysilan. Noch bevorzugter ist es, dass das reaktive Silan aus Triethoxysilan (HTEOS), Tetraethoxysilan (TEOS), Methyltriethoxysilan (MTEOS), Tetramethoxysilan (TMOS), Methyltrimethoxysilan (MTMOS), Phenyltriethoxysilan (PTEOS) und Phenyltrimethoxysilan (PTMOS) ausgewählt ist. Tetraethoxysilan (TEOS) und/oder Methyltriethoxysilan (MTEOS) sind am meisten bevorzugt.

In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die erfindungsgemäße Zusammensetzung in Form einer Lösung vor. Folglich enthält die Zusammensetzung vorzugsweise ein Lösungsmittel oder ein Lösungsmittelgemisch. Dabei ist es bevorzugt, dass das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch mindestens eine Komponente ausgewählt aus Wasser, linearem oder verzweigtem Alkylalkohol mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, linearem oder verzweigtem Keton mit 1 bis

6 Kohlenstoffatomen, linearem oder verzweigtem Carbonsäureester mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und linearem oder verzweigtem Carbonsäureamid mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält. Noch bevorzugter ist es, dass das Lösungsmittel oder Lösungsmittel-
5 gemisch mindestens eine Komponente ausgewählt aus Wasser, Aceton, 1-Propanol, 2-Propanol, Butanol, Methylisobutylketon, Methoxypro-
panol, Propoxypropanol, Ethylacetat und Propylacetat enthält. Am meisten bevorzugt sind Wasser, Aceton, 1-Propanol, 2-Propanol und/oder Butanol. Unter "Butanol" sind dabei auch alle Isomere
10 von 1-Butanol zu verstehen, z.B. 2-Butanol oder 2-Methyl-1-
propanol.

Weiterhin enthält die erfindungsgemäße Zusammensetzung vorzugs-
weise eine wässrige Lösung mindestens einer Protonensäure
15 und/oder eine wässrige Lösung mindestens eines Säureanhydrids. Eine wässrige Lösung mindestens einer Protonensäure, etwa wässrige Salpetersäurelösung (z.B. 0,1 M-wässrige Salpetersäure-
lösung), ist bevorzugt. Beispiele für andere geeignete Protonen-
säuren und Säureanhydride sind Essigsäure, Ameisensäure,
20 Phosphorsäure, Salzsäure und Essigsäureanhydrid.

Geeignete Mengenanteile der oben angegebenen Komponenten in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, die unabhängig voneinander ausgewählt werden können, sind wie folgt:

25

- 0,5 bis 10 Gew.-% (bevorzugter 1 bis 4 Gew.-% und noch bevorzugter 2 bis 3 Gew.-%) erfindungsgemäßer Silylalkyl-
ester,

- 30 - 1 bis 30 Gew.-% (bevorzugter 5 bis 20 Gew.-% und noch bevorzugter 5 bis 15 Gew.-%) reaktives Silan,

- 60 bis 98 Gew.-% (bevorzugter 80 bis 95 Gew.-% und noch bevorzugter 85 bis 90 Gew.-%) Lösungsmittel oder Lösungs-
mittelgemisch und

- 10^{-5} bis $5 \cdot 10^{-3}$ Gew.-% (bevorzugter 10^{-4} bis 10^{-3} Gew.-% und noch bevorzugter 10^{-4} bis $3 \cdot 10^{-4}$ Gew.-%) Protonensäure und/oder Säureanhydrid.

5 Geeigneterweise wird die mindestens eine Protonensäure und/oder das mindestens eine Säureanhydrid in Form einer wässrigen Lösung zugegeben, z.B. 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugter 0,01 bis 0,1 Gew.-% und noch bevorzugter 0,01 bis 0,03 Gew.-% einer 1 Gew.-% wässrigen Lösung dieser Komponenten.

10

In bestimmten Fällen kann es vorteilhaft sein, dass die erfindungsgemäße Zusammensetzung Hilfsstoffe enthält, z.B. Netzmittel. Geeignete Netzmittel sind jeweils langkettige Alkyl- und Arylsulfonsäuren, Alkyl- und Arylcabonsäuren, teil- oder perfluorierte Alkyl- und Arylsulfonsäuren und teil- oder perfluorierte Alkyl- und Arylcabonsäuren sowie deren jeweilige Salze. Vorzugsweise beträgt der Mengenanteil an Hilfsstoff in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung 0,001 bis 1 Gew.-% und bevorzugter 0,01 bis 0,1 Gew.-%.

15

20 Die in "Gew.-%" angegebenen Anteile der genannten Komponenten beziehen sich auf das Gewicht der gesamten Zusammensetzung.

25

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung wird vorzugsweise so hergestellt, dass die Ausgangskomponenten in einer beliebigen Reihenfolge zusammengefügt und gegebenenfalls gemischt bzw. homogenisiert werden, wobei Fachleuten bekannte Methoden eingesetzt werden. Beispielsweise kann zunächst nur erfindungsgemäßer Silylalkylester, reaktives Silan und Lösungsmittel bzw. 30 Lösungsmittelgemisch gemischt werden und anschließend die wässrige Lösung mindestens einer Protonensäure und/oder wässrige Lösung mindestens eines Säureanhydrids zugegeben werden.

35

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung einer Polysiloxan-Zusammensetzung, insbesondere einer Polysiloxan-Lösung, wird die oben beschriebene Zusammensetzung zur Verfügung gestellt wird und der Silylalkylester mit dem reaktiven Silan

kondensiert. Im Allgemeinen wird dabei lineares und/oder vernetztes Polyorganosiloxan gebildet, das im Folgenden auch als "Glasmatrix" bezeichnet wird. Vorzugsweise wird die Kondensation des Silylalkylesters mit dem reaktiven Silan so gesteuert, dass

5 Polysiloxan mit niedrigem Molekulargewicht und Vernetzungsgrad gebildet wird, das im Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst oder suspendiert ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Kon-

10 densation des Silylalkylesters mit dem reaktiven Silan unter Erwärmung durchgeführt. Dazu wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung vorzugsweise für 1 bis 24 Stunden, bevorzugter 1 bis 10 Stunden und noch bevorzugter 2 bis 6 Stunden bei einer Temperatur von 20 bis 100°C, bevorzugter von 40 bis 80°C und noch bevorzug-

15 ter von 60 bis 80°C erwärmt. Es ist auch möglich, die erfindungsgemäße Zusammensetzung einfach unter Rückfluss zu erhitzen, wobei sich der erforderliche Temperaturbereich nach dem Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches richtet.

Je nach den Mengenanteilen der einzelnen Komponenten in der

20 erfindungsgemäßen Zusammensetzung sind unterschiedliche Temperaturen und Reaktionszeiten erforderlich, um vorzugsweise kurzketiges und gering vernetztes Polyorganosiloxan zu erhalten. Dies kann von Fachleuten in wenigen Schritten optimiert werden. Eine Kontrolle des gewünschten Vernetzungsgrads ist z.B. durch

25 Viskositätsmessungen möglich.

Wenn die erfindungsgemäße Polysiloxan-Zusammensetzung auf ein Substrat, z.B. eine Halbleiterscheibe, aufgebracht wird, kann durch Erhitzen eine harte (glasartige) Schicht erzeugt werden,

30 in der Polysiloxan mit höherem Molekulargewicht und Vernetzungsgrad vorliegt.

Der lichtabsorbierende, erfindungsgemäße Silylalkylester wird möglicherweise entweder in den Zwischenräumen der Glasmatrix

35 eingebaut oder chemisch an das Polysiloxan gebunden. Es wird vermutet, dass die zugängliche reaktive Gruppe der erfindungsgemäßen Verbindungen eine chemische Bindung an das Polysiloxan

ermöglicht und sich dies besonders vorteilhaft auf die anti-reflexierenden Eigenschaften der Beschichtungen auswirkt.

Gegebenenfalls kann es vorteilhaft sein, dass bei der Herstellung
5 die Polysiloxan-Zusammensetzung während oder nach der Kon-
densation Verdünnungslösungsmittel zugegeben wird. Durch
Variation des Anteils an Lösungsmittel (einschließlich Ver-
dünnungslösungsmittel) in der Polysiloxan-Zusammensetzung ist es
nämlich möglich, die Dicke einer auf einem Substrat aufgebrachten
10 Beschichtung entsprechend einzustellen. Geeignete Verdünnungs-
lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, 2-Propanol, Butanol,
Aceton, Propylacetat, Ethyllactat, Propylenglykolpropylether,
Diacetonalkohol und Methoxypropanol. Bevorzugt sind Verdünnungs-
lösungsmittel mit hohen Siedepunkten wie Ethyllactat und
15 Propylenglykolpropylether, weil diese vermutlich die Wahr-
scheinlichkeit von Blasenbildung in den Beschichtungen her-
absetzen. Dagegen können Lösungsmittel mit geringeren Siedepunk-
ten zu Hohlräumen führen, wenn sie unter einer vernetzten oberen
Schicht eingeschlossen werden und aufgrund des für die Härtung
20 erforderlichen Brennprozesses wieder entweichen.

Anstelle des obigen einstufigen Verfahrens ist es ebenfalls
denkbar, die oben angegebenen Komponenten der erfindungsgemäßen
Zusammensetzung und gegebenenfalls Verdünnungslösungsmittel
25 schrittweise in beliebiger Reihenfolge zu mischen und nach
irgendeinem, mehreren oder jedem einzelnen Zugabeschritt zu
kondensieren.

Gegebenenfalls kann es notwendig sein, feste, unlösliche
30 Bestandteile aus der Polysiloxan-Zusammensetzung, z.B. mit Hilfe
von Standardfiltrationstechniken, abzutrennen, bevor sie für die
Endverwendung zur Verfügung steht.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung sowie die erfindungsgemäße
35 Polysiloxan-Zusammensetzung, die durch das oben beschriebene
Verfahren erhältlich ist, können insbesondere zur Herstellung
einer Beschichtung auf einem beliebigen Substrat, etwa einer

Halbleitervorrichtung, einem Silicium-Wafer, einer Glasplatte, einer Metallplatte und dergleichen, verwendet werden. Für die Aufbringung ist jedes Fachleuten bekannte Beschichtungsverfahren geeignet, z.B. das Schleuderverfahren, Walzenbeschichtungsverfahren, Tauch- und Hochziehverfahren, Sprühverfahren, Siebdruckverfahren und Bürstenverfahren. Vorzugsweise wird die erfindungsgemäße Zusammensetzung bzw. Polysiloxan-Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht und das Substrat mit der darauf aufgebrachten Zusammensetzung oder Polysiloxan-Zusammensetzung erwärmt. Für die Aufbringung werden in der Halbleiterherstellung typischerweise Schleuderverfahren eingesetzt. Solche Verfahren umfassen einen ersten Drehvorgang zur Aufbringung der Beschichtungsmaterialien sowie einen zweiten Drehvorgang zur Ausbildung einer Schicht mit einer bestimmten Dicke. Daran schließt sich mindestens ein thermischer Brennschritt an, um die harte (glasartige) Schicht zu erzeugen. Typische Verfahren arbeiten beim zweiten Drehvorgang mit 1000 bis 4000 UpM für etwa 20 Sekunden sowie mit zwei oder drei Brennschritten bei Temperaturen von 80 bis 300 °C für jeweils etwa 1 Minute.

20

Die so erzeugten Schichten weisen lichtabsorbierende und anti-reflexierende Eigenschaften auf. Außerdem sind sie dazu geeignet, die unebene Topographie eines Substrats oder einer darunterliegenden Schicht zu ebnen, so dass Abweichungen in der Dicke der darüberliegenden Schicht bzw. Schichten vermindert werden können.

25 Das erfindungsgemäße Verfahren zur photolithographischen Herstellung eines integrierten Schaltkreismusters auf einem Substrat umfasst die folgenden Schritte:

30

(a) Bestrahlen eines Staps, der das untenliegende Substrat, eine obenliegende Photoresistschicht, mindestens eine aus der erfindungsgemäßen Zusammensetzung oder Polysiloxan-Zusammensetzung gebildete anti-reflexierende Schicht und gegebenenfalls mindestens eine zu strukturierende Schicht aufweist, die jeweils zwischen dem Substrat und der Photoresistschicht angeordnet sind, durch eine Maske,

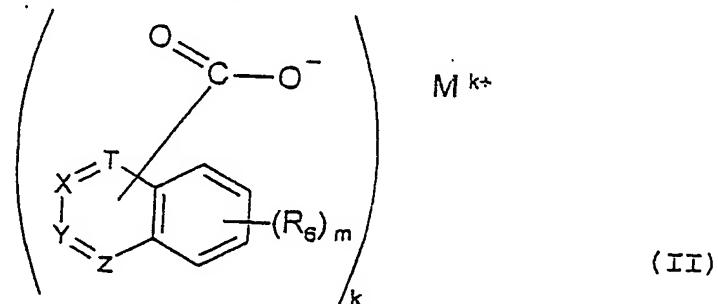
(b) Entwickeln des bestrahlten Stapels unter Bildung von Öffnungen in der Photoresistschicht,

5 (c) Ätzen eines ersten Musters in die mindestens eine anti-reflexierende Schicht und gegebenenfalls mindestens eine zu strukturierende Schicht durch die Öffnungen und

10 (d) Strippen der Photoresistschicht, der mindestens einen anti-reflexierenden Schicht und gegebenenfalls der mindestens einen zu strukturierenden Schicht unter Bildung des integrierten Schaltkreismusters.

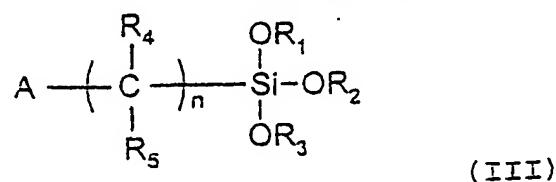
Vorzugsweise ist das Substrat eine Halbleitervorrichtung oder ein Silizium-Wafer. Weiter ist es bevorzugt, dass in Schritt (a) der Stapel mit ultraviolettem Licht bei einer Wellenlänge von weniger als 260 nm, insbesondere 193 nm oder 248 nm bestrahlt wird. Geeignete Materialien und Verfahren, um die Schritte Bestrahlen, Entwickeln, Ätzen und Strippen durchzuführen, sind Fachleuten wohl bekannt. Für weitere Einzelheiten wird hier auf die bereits 20 zuvor genannte WO-A-00/77575 Bezug genommen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines Silylalkylesters der Formel (I) wird ein Carbonsäuresalz der Formel (II)



in der k eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist und M ein Metall ist,

mit einer Organosiliciumverbindung der Formel (III)



bei der A eine nucleofuge Abgangsgruppe bedeutet, umgesetzt.

5 In dem Carbonsäuresalz der Formel (II) ist das Metall M vorzugsweise ausgewählt ist aus den Gruppen Ia, IIa, IIIa, IVA, Ib, IIb, IVb und VIIb des Periodensystems. Insbesondere ist M ein einwertiges Metall, d.h. $k = 1$. Dabei ist es bevorzugt, dass M aus Metallen der Gruppe Ia, bevorzugter aus Lithium, Natrium und 10 Kalium und noch bevorzugter aus Natrium und Kalium ausgewählt ist, wobei Kalium am meisten bevorzugt ist.

15 R_6 ist ein Substituent ausgewählt aus Halogen, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Hydroxy, Alkoxy, Arylether, substituierte und unsubstituierte Aminogruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, Sulfonsäuregruppe, Sulfonsäureestergruppe, Sulfonyl, Thio, Thioether und Nitro. Bevorzugte Substituenten sind Halogen, Alkyl, Aryl, Hydroxy, Alkoxy und Arylether, wobei Halogen besonders bevorzugt ist.

20 m ist eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise von 0 bis 2 und insbesondere von 0 bis 1, wobei $m = 0$ am meisten bevorzugt ist.

25 Weiterhin bedeuten in der Formel (II) T, X, Y und Z jeweils Kohlenstoff. An einer der durch diese Kohlenstoffatome gebildeten Bindungen T-X, X-Y oder Y-Z ist eine weitere m -fach mit R_6 substituierte oder unsubstituierte Benzogruppe unter Bildung eines dreikernigen aromatischen Ringsystems kondensiert. Die Kondensation mit der m -fach mit R_6 substituierten oder unsub- 30 stituierten Benzogruppe kann entweder linear an der Bindung X-Y oder angular an einer der Bindungen T-X oder Y-Z erfolgen. Entsprechend handelt es sich bei dem dreikernigen kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffrest um ein Anthracen- oder um ein Phenanthren-Grundgerüst.

35 Als Substituent R_6 der an den Bindungen T-X, X-Y oder Y-Z kondensierten Benzogruppe kommen die bereits zuvor genannten

Gruppen in Betracht, die jedoch unabhängig voneinander für die jeweiligen Ringe des dreikernigen kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffrestes ausgewählt werden können.

- 5 Die Carboxylatgruppe ist am mittleren Ring substituiert, d.h. entweder am 9- oder am 10-Kohlenstoffatom des Anthracen- oder Phenanthren-Grundgerüstes gebunden. Vorzugsweise ist die Carboxylatgruppe am 9-Kohlenstoffatom gebunden.
- 10 Die jeweils andere Position des mittleren Rings kann ebenfalls einen Substituenten tragen, der vorzugsweise aus den bereits beim Substituenten R_6 aufgeführten Reste ausgewählt sein kann. Dabei ist es bevorzugt, dass das Anthracen- bzw. Phenanthren-Grundgerüst am 10-Kohlenstoffatom substituiert ist.

15

Noch bevorzugter ist, dass eine unsubstituierte Benzogruppe entweder an der Bindung X-Y oder an einer der Bindungen T-X oder Y-Z kondensiert ist und jeweils $m = 0$ ist. Dies bedeutet, dass das gesamte kondensierte aromatische Ringsystem mit Ausnahme der 20 Carboxylatgruppe am 9- oder 10-Kohlenstoffatom keine Substituenten trägt.

25

Insgesamt ist somit als dreikerniger kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffrest in dem Carbonsäuresalz der Formel (II) ein Anthracen- oder Phenanthrenrest, der am jeweiligen 9-Kohlenstoffatom mit der Carboxylatgruppe substituiert ist, am meisten bevorzugt.

30

Besonders bevorzugte Carbonsäuresalze der Formel (II) sind ausgewählt aus 9-Anthracencarbonsäure-Natriumsalz, 9-Anthracen-carbonsäure-Kaliumsalz, 9-Phenanthrencarbonsäure-Natriumsalz und 9-Phenanthrencarbonsäure-Kaliumsalz.

35

In der Organosiliciumverbindung der Formel (III) bedeutet A eine nucleofuge Abgangsgruppe. Vorzugsweise ist A ausgewählt aus Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Arylether, substituierte und unsubstituierte Aminogruppe, Thio, Thioether, Carbonsäureestergruppe

(z.B. Acetat oder Trifluoracetat), Alkylsulfonat (z.B. Methansulfonat bzw. Mesylat) und Arylsulfonat (z.B. 4-Methylbenzolsulfonat bzw. Tosylat). Es ist bevorzugt, dass die nucleofuge Abgangsgruppe A Halogen bedeutet, bevorzugter Chlor und/oder Brom, wobei

5 Chlor am meisten bevorzugt ist. Im Allgemeinen ist n eine ganze Zahl von 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 5, bevorzugter 1 bis 3, noch bevorzugter 1 oder 3 und am meisten bevorzugt 3. Als Reste R₁, R₂, R₃, R₄ und R₅ kommen diejenigen Gruppen in Betracht, die bereits im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Silylalkyles-
10 tern diskutiert wurden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Carbonsäuresalz der Formel (II) mit der Organosiliciumverbindung der Formel (III) in einem Lösungsmittel
15 oder Lösungsmittelgemisch umgesetzt, aus dem das dabei gebildete Metallsalz der Formel MA_k ausfällt. Darüber hinaus ist es besonders vorteilhaft, wenn das gewünschte Endprodukt, der erfindungsgemäße Silylalkylester, im Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst bzw. suspendiert bleibt. Hierfür können alle
20 üblichen Lösungsmittel verwendet werden. Es ist jedoch bevorzugt, dass das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch mindestens eine Komponente ausgewählt aus dipolar aprotischen Lösungsmitteln enthält, wobei N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, Tetramethylharnstoff und Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid (Sulfolan) noch bevorzugter sind. Am meisten bevorzugt sind N,N-Dimethylformamid und/oder N,N-Dimethylacetamid.

Das Molverhältnis des Carbonsäuresalzes (II) zur Organosilicium-
30 verbindung (III) beträgt vorzugsweise 1:1 bis 1:2 und bevorzugter 1:1. Vorzugsweise wird die Umsetzung der Verbindungen (II) und (III) für 0,5 bis 15 Stunden, bevorzugter 1 bis 4 Stunden bei Temperaturen von 60 bis 200°C, bevorzugter 100 bis 140°C durchgeführt.

35

In überraschender Weise konnten durch das obige Verfahren Silylalkylester in höherer Reinheit und Ausbeute erhalten werden,

als es mit bisherigen Verfahren möglich war. Da bei der Umsetzung des Carbonsäuresalzes der Formel (II) mit der Organosiliciumverbindung der Formel (III) ein im Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unlösliches Metallsalz (z.B. ein Alkalimetall-
5 halogenid) gebildet wird, kann dieses während der Reaktion fortwährend aus dem Reaktionsraum entfernt werden und somit das Reaktionsgleichgewicht praktisch vollständig auf die Produktseite verschoben werden, so dass die Ausbeute quantitativ ist.

10 Um das gewünschte Endprodukt zu isolieren, kann das Reaktionsgemisch mit üblichen Methoden aufgearbeitet werden. Eine sehr hohe Reinheit des Endprodukts erfordert z.B. die Entfernung von mechanischen Verunreinigungen oder Verunreinigungen durch Metalle im ppm-Bereich. Dies kann wahlweise durch Destillation im Vakuum,
15 bevorzugter durch Fachleuten bekannte Destillationstechniken zur Herstellung hochreiner Produkte, insbesondere Dünnschicht- oder Kurzwegverdampfung (z.B. unter Verwendung von Drehband- oder Spinnbandkolonnen), oder durch Umkristallisation erfolgen. Zum Umkristallisieren eignen sich Kohlenwasserstoffe oder Kohlen-
20 wasserstoffgemische, wobei Hexan, Heptan, Octan, Cyclohexan und Methylcyclohexan bevorzugt sind.

Geeigneterweise erfolgt die Herstellung der erfundungsgemäßen Silylalkylester unter Inertgas-Atmosphäre (z.B. Stickstoff), um
25 Oxidationen durch Luftsauerstoff (z.B. des Anthracen- bzw. Phenanthrenrestes zu einem Anthrachinon- bzw. Phenanthren-chinonrest) sowie Feuchtigkeit, die die Estergruppe hydrolysiert, zu vermindern. Außerdem ist es bevorzugt, unter Lichtausschluss zu arbeiten, da z.B. Anthracenverbindungen bei Bestrahlung
30 infolge einer photochemischen Reaktion dimerisieren können.

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung. Wenn nichts anderes angegeben ist, sind alle Prozentangaben auf das Gewicht bezogen.

Beispiele

Grundsätzlich wurden alle Synthese- und Aufarbeitungsschritte unter Inertgas (z.B. Stickstoff) sowie unter Feuchtigkeits- und
5 Lichtausschluss durchgeführt. Die verwendeten Reagenzien wurden vor ihrer Verwendung getrocknet. Die erhaltenen Produkte wurden unter Inertgas sowie unter Feuchtigkeits- und Lichtausschluss aufbewahrt.

10 Beispiel 1a: Erfindungsgemäße Synthese von 9-Anthracencarbon-säure(triethoxysilyl)methylester

5 g 9-Anthracencarbonsäure-Kaliumsalz wurden mit 50 ml N,N-Dimethylformamid suspendiert. Es wurden 5 ml Chlormethyltriethoxysilan zugegeben. Die Mischung wurde 1 h bei 100 °C gerührt, dann auf 20 °C gekühlt, abgesaugt und der Rückstand mit 60 ml n-Heptan gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum eingeengt, es wurden 50 ml n-Heptan zugegeben, 15 min gerührt, dann abgesaugt, der Rückstand mit n-Heptan gewaschen und die vereinigten Filtrate im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde im Vakuum bei 0,01 mbar getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ. Die Reinheit lag bei über 95 % (GC). Hellgelber Feststoff; Fp.: 63 °C; Kp: 190 °C/0,01 mbar.

15 Beispiel 1b: Synthese von 9-Anthracencarbonsäure(triethoxysilyl)methylester (Vergleich)

9-Anthracencarbonsäure(triethoxysilyl)methylester wurde gemäß Beispiel 14 auf Seite 18 der WO 00/77575 A1 hergestellt. Dabei 30 wurde eine dunkelbraune ölige Flüssigkeit in einer Ausbeute von etwa 53 % erhalten. Die NMR-Analyse dieses Öls ergab einen Gehalt von etwa 25 % (bezogen auf das Öl) 9-Anthracencarbonsäure(triethoxysilyl)methylester.

35 Der Vergleich beider Verfahren zeigt, dass die erfindungsgemäße Herstellung hinsichtlich der Ausbeute und Reinheit des Endprodukts überlegen ist, da es einen hellgelben Feststoff mit

einem Schmelzpunkt von 63 °C und einem Gehalt an der gewünschten Verbindung von über 95 % ergibt. Um eine solche Ausbeute und Reinheit zu erreichen, ist lediglich eine Filtration und Entfernung von Lösungsmittel notwendig. Dadurch wird die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches gegenüber dem aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren vereinfacht, bei dem zusätzlich zum Dekantieren und Entfernen von Lösungsmittel eine aufwendige säulenchromatographische Reinigung erfolgen muss. Um eine noch höhere Reinheit zu erreichen, kann beim erfindungsgemäßen Verfahren eine weitere Reinigung durch Umkristallisation oder Destillation erfolgen.

Beispiel 2: 9-Phenanthrencarbonsäure(triethoxysilyl)methyl-ester

15

5 g 9-Phenanthrencarbonsäure-Kaliumsalz wurden mit 50 ml N,N-Dimethylformamid suspendiert. Es wurden 5 ml Chlormethyl-triethoxysilan zugegeben. Die Mischung wurde 1 h bei 120 °C gerührt, dann auf 20 °C gekühlt, abgesaugt und der Rückstand mit 60 ml n-Heptan gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurde im Vakuum eingeengt. Es wurden 50 ml n-Heptan zugegeben, 15 min gerührt, dann abgesaugt, der Rückstand mit n-Heptan gewaschen und die vereinigten Filtrate im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde im Vakuum bei 0,01 bar getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ. Die Reinheit lag bei über 95 % (GC). Hellgelber Feststoff, Fp.: 26 °C.

Beispiel 3: 9-Anthracencarbonsäure-3-(triethoxysilyl)propyl-ester

30

5 g 9-Anthracencarbonsäure-Kaliumsalz wurden mit 50 ml N,N-Dimethylacetamid suspendiert. Es wurden 5,6 ml (3-Chlorpropyl)triethoxysilan zugegeben. Die Mischung wurde 2 h bei 100 °C gerührt, dann auf 20 °C gekühlt, abgesaugt und der Rückstand mit 60 ml Toluol gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum eingeengt, es wurden 50 ml Toluol zugegeben, 15 min gerührt, dann abgesaugt, der Rückstand mit Toluol gewaschen und die vereinigten

Filtrate im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde im Vakuum bei 0,01 mbar getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ. Die Reinheit lag bei über 95 % (GC). Gelbe Flüssigkeit; Fp.: < 25 °C; Kp: 210 °C/0,01 mbar.

5

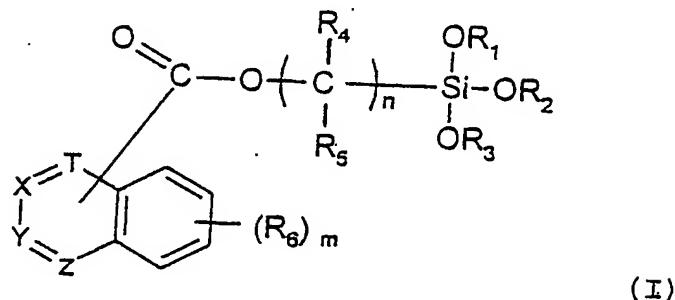
Beispiel 4: 9-Anthracencarbonsäure-3-(trimethoxysilyl)propylester

5 g 9-Anthracencarbonsäure-Natriumsalz wurden mit 50 ml N,N-Dimethylformamid suspendiert. Es wurden 4,7 ml (3-Chlorpropyl)trimethoxysilan zugegeben. Die Mischung wurde 2 h bei 120 °C gerührt, dann auf 20 °C gekühlt, abgesaugt und der Rückstand mit 60 ml n-Hexan gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum eingeengt, es wurden 50 ml n-Hexan zugegeben, 15 min gerührt, dann abgesaugt, der Rückstand mit n-Hexan gewaschen und die vereinigten Filtrate im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde im Vakuum bei 0,01 mbar getrocknet. Die Ausbeute war quantitativ. Die Reinheit lag bei über 95 % (GC). Gelbe Flüssigkeit; Fp.: < 25 °C; Kp: 205 °C/0,01 mbar.

20.

Patentansprüche

1. Silylalkylester mit der Formel (I)



dadurch gekennzeichnet, dass

R_1 , R_2 und R_3 gleich oder verschieden sind und Alkyl, Aryl und Heteroaryl bedeuten,

R_4 und R_5 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Aryl und Heteroaryl bedeuten,

n eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

R_6 ein Substituent ausgewählt aus Halogen, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Hydroxy, Alkoxy, Arylether, substituierte und unsubstituierte Aminogruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, Sulfonsäuregruppe, Sulfonsäureestergruppe, Sulfonyl, Thio, Thioether und Nitro ist,

m eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist,

T , X , Y und Z jeweils Kohlenstoff bedeuten, eine m -fach mit R_6 substituierte oder unsubstituierte Benzogruppe an einer der Bindungen $T-X$, $X-Y$ oder $Y-Z$ unter Bildung eines dreikernigen aromatischen Ringsystems kondensiert ist und die Silylalkylestergruppe am mittleren Ring des dreikernigen aromatischen Ringsystems substituiert ist, wobei ein Silylalkylester mit der Formel (I) ausgenommen ist, bei dem

R_1 , R_2 und R_3 jeweils Ethyl bedeuten,

R_4 und R_5 jeweils Wasserstoff bedeuten,

$n = 1$ ist,

$m = 0$ ist,

eine unsubstituierte Benzogruppe an der Bindung X-Y kondensiert ist

und die Silylestergruppe am 9-Kohlenstoffatom des dreikernigen aromatischen Ringsystems substituiert ist.

2. Silylalkylester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 , R_2 und R_3 jeweils Alkyl bedeuten.
3. Silylalkylester nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 , R_2 und R_3 , unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, 2-Methylpropyl, 1-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl.
4. Silylalkylester nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 , R_2 und R_3 jeweils Methyl oder Ethyl bedeuten.
5. Silylalkylester nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R_4 und R_5 jeweils Wasserstoff bedeuten.
6. Silylalkylester nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass n eine ganze Zahl von 1 bis 5, insbesondere von 1 bis 3, noch bevorzugter von 1 oder 3 und am meisten bevorzugt 3 ist.
7. Silylalkylester nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine m -fach mit R_6 substituierte oder unsubstituierte Benzogruppe an der Bindung X-Y kondensiert ist.
8. Silylalkylester nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine unsubstituierte Benzogruppe an der Bindung X-Y kondensiert ist und $m = 0$ ist.
9. Silylalkylester nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass eine m -fach mit R_6 substituierte oder

unsubstituierte Benzogruppe an einer der Bindungen T-X oder Y-Z kondensiert ist.

10. Silylalkylester nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass eine unsubstituierte Benzogruppe an einer der Bindungen T-X oder Y-Z kondensiert ist und $m = 0$ ist.
11. Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Silylalkylester gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 und mindestens ein weiteres reaktives Silan enthält.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das reaktive Silan ausgewählt ist aus Alkoxysilanen und Halogensilanen, insbesondere Chlorsilanen.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass das reaktive Silan ausgewählt ist aus Triethoxysilan (HTEOS), Tetraethoxysilan (TEOS), Methyltriethoxysilan (MTEOS), Dimethyldiethoxysilan, Tetramethoxysilan (TMOS), Methyltrimethoxysilan (MTMOS), Trimethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Phenyltriethoxysilan (PTEOS), Phenyltrimethoxysilan (PTMOS), Diphenyldiethoxysilan, Diphenyldimethoxysilan, Trichlorsilan, Methyltrichlorsilan, Ethyltrichlorsilan, Phenyltrichlorsilan, Tetrachlorsilan, Dichlorsilan, Methyldichlorsilan, Dimethyldichlorsilan, Chlortriethoxysilan, Chlortrimethoxysilan, Chlormethyltriethoxysilan, Chlorethyltriethoxysilan, Chlorphenyltriethoxysilan, Chlormethyltrimethoxysilan, Chlorethyltrimethoxysilan und Chlorphenyltrimethoxysilan.
14. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das reaktive Silan ausgewählt ist aus Triethoxysilan (HTEOS), Tetraethoxysilan (TEOS), Methyltriethoxysilan (MTEOS), Tetramethoxysilan (TMOS), Methyltrimethoxysilan (MTMOS), Phenyltriethoxysilan (PEOS) und Phenyltrimethoxysilan (PTMOS).

15. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch enthält.
16. Zusammensetzung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch mindestens eine Komponente ausgewählt aus Wasser, linearem oder verzweigtem Alkylalkohol mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, linearem oder verzweigtem Keton mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, linearem oder verzweigtem Carbonsäureester mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und linearem oder verzweigtem Carbonsäureamid mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen enthält.
17. Zusammensetzung nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch mindestens eine Komponente ausgewählt aus Wasser, Aceton, 1-Propanol, 2-Propanol, Butanol, Methylisobutylketon, Methoxypropanol, Propoxypropanol, Ethylacetat und Propylacetat enthält.
18. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine wässrige Lösung mindestens einer Protonensäure und/oder eine wässrige Lösung mindestens eines Säureanhydrids enthält.
19. Zusammensetzung nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Protonensäure Salpetersäure ist.
20. Verfahren zur Herstellung einer Polysiloxan-Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass eine Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 10 bis 19 zur Verfügung gestellt wird und der Silylalkylester mit dem reaktiven Silan kondensiert wird.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die Kondensation des Silylalkylesters mit dem reaktiven Silan unter Erwärmung durchgeführt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung für 1 bis 24 Stunden, bevorzugter für 1 bis 10 Stunden und noch bevorzugter für 2 bis 6 Stunden bei einer Temperatur von 20 bis 100°C, bevorzugter von 40 bis 80°C und noch bevorzugter von 60 bis 80°C erwärmt wird.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Kondensation Polysiloxan mit niedrigem Molekulargewicht und Vernetzungsgrad gebildet wird, das im Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst oder suspendiert ist.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass während oder nach der Kondensation Verdünnungslösungsmittel zugegeben wird.
25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Verdünnungslösungsmittel mindestens eine Komponente ausgewählt aus Methanol, Ethanol, 2-Propanol, Butanol, Aceton, Propylacetat, Ethyllactat, Propylenglykolpropylether Diacetonalkohol und Methoxypropanol enthält.
26. Polysiloxan-Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 20 bis 25 erhältlich ist.
27. Beschichtetes Substrat, erhältlich durch ein Verfahren, dass das Aufbringen der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 11 bis 19 oder einer Polysiloxan-Zusammensetzung gemäß Anspruch 26 auf dem Substrat und Erwärmen des Substrates mit der darauf aufgebrachten Zusammensetzung oder Polysiloxan-Zusammensetzung unter Bildung einer Schicht umfasst.
28. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbringen der Zusammensetzung oder der Polysiloxan-Zusammensetzung mittels Schleudertechniken erfolgt.

29. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 27 oder 28, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ausgewählt ist aus einer Halbleitervorrichtung, einem Silizium-Wafer, einer Glasplatte und einer Metallplatte.
30. Verwendung einer Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 11 bis 19 oder einer Polysiloxan-Zusammensetzung gemäß Anspruch 26 zur Herstellung einer Beschichtung auf einem Substrat.
31. Verwendung nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung oder die Polysiloxan-Zusammensetzung auf das Substrat aufgebracht und das Substrat mit der darauf aufgebrachten Zusammensetzung oder Polysiloxan-Zusammensetzung erwärmt wird.
32. Verwendung nach Anspruch 30 oder 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung oder die Polysiloxan-Zusammensetzung mittels Schleudertechniken auf das Substrat aufgebracht wird.
33. Verwendung nach einem der Ansprüche 30 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat eine Halbleitervorrichtung oder ein Silizium-Wafer ist.
34. Verfahren zur photolithographischen Herstellung eines integrierten Schaltkreismusters auf einem Substrat, das die folgenden Schritte umfasst:
 - (a) Bestrahlen eines Stapels, der das untenliegende Substrat, eine obenliegende Photoresistschicht, mindestens eine aus der Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 11 bis 19 oder der Polysiloxan-Zusammensetzung gemäß Anspruch 26 gebildete anti-reflexierende Schicht und gegebenenfalls mindestens eine zu strukturierende Schicht aufweist, die jeweils zwischen dem Substrat und der Photoresistschicht angeordnet sind, durch eine Maske,

(b) Entwickeln des bestrahlten Stapels unter Bildung von Öffnungen in der Photoresistschicht,

(c) Ätzen eines ersten Musters in die mindestens eine anti-reflexierende Schicht und gegebenenfalls mindestens eine zu strukturierende Schicht durch die Öffnungen und

(e) Strippen der Photoresistschicht, der mindestens einen anti-reflexierenden Schicht und gegebenenfalls der mindestens einen zu strukturierenden Schicht unter Bildung des integrierten Schaltkreismusters.

35. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat eine Halbleitervorrichtung oder ein Silizium-Wafer ist.

36. Verfahren nach Anspruch 34 oder 35, dadurch gekennzeichnet, dass der Stapel in Stufe (a) mit ultraviolettem Licht bei einer Wellenlänge von weniger als 260 nm, insbesondere 193 nm oder 248 nm bestrahlt wird.

37. Verfahren zur Herstellung eines Silylalkylesters mit der Formel (I)

(I)

in der

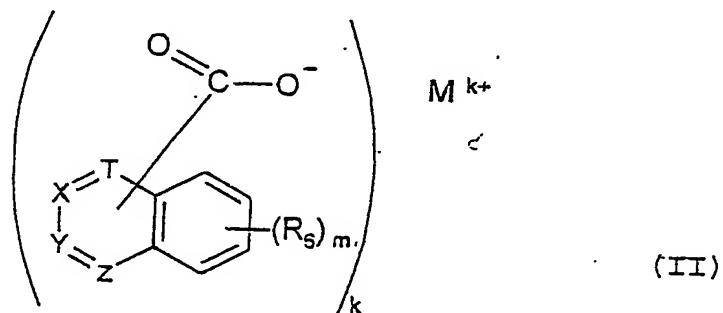
R_1 , R_2 und R_3 gleich oder verschieden sind und Alkyl, Aryl und Heteroaryl bedeuten,

R_4 und R_5 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Halogen, Alkyl, Aryl und Heteroaryl bedeuten,
 n eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

R_6 ein Substituent ausgewählt ist aus Halogen, Alkyl, Aryl, Heteroaryl, Hydroxy, Alkoxy, Arylether, substituierte und unsubstituierte Aminogruppe, Carbonsäuregruppe, Carbonsäureestergruppe, Carbonsäureamidgruppe, Sulfonsäuregruppe, Sulfonsäureestergruppe, Sulfonyl, Thio, Thioether und Nitro, m eine ganze Zahl von 0 bis 4 ist,

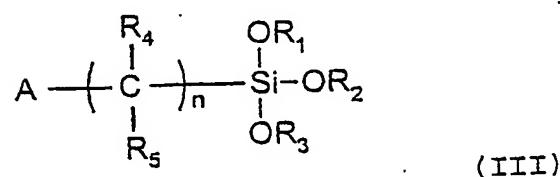
T , X , Y und Z jeweils Kohlenstoff bedeuten, eine m -fach mit R_6 substituierte oder unsubstituierte Benzogruppe an einer der Bindungen $T-X$, $X-Y$ oder $Y-Z$ unter Bildung eines dreikernigen aromatischen Ringsystems kondensiert ist und die Silylalkylestergruppe am mittleren Ring des dreikernigen aromatischen Ringsystems substituiert ist,

dadurch gekennzeichnet, dass ein Carbonsäuresalz der Formel (II)



in der k eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist und M ein Metall ist,

mit einer Organosiliciumverbindung der Formel (III)



bei der A eine nucleofuge Abgangsgruppe bedeutet,
umgesetzt wird.

38. Verfahren nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall M ausgewählt ist aus den Gruppen Ia, IIa, IIIa, IVa, Ib, IIb, IVb und VIIIb des Periodensystems.
39. Verfahren nach Anspruch 37 oder 38, dadurch gekennzeichnet, dass $k = 1$ ist.
40. Verfahren nach einem der Ansprüche 37 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass M ausgewählt ist aus Metallen der Gruppe Ia.
41. Verfahren nach einem der Ansprüche 37 bis 40, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall M ausgewählt ist aus Lithium, Natrium und Kalium.
42. Verfahren nach einem der Ansprüche 37 bis 41, dadurch gekennzeichnet, dass das Metall M Natrium und/oder Kalium und insbesondere Kalium ist.
43. Verfahren nach einem der Ansprüche 37 bis 42, dadurch gekennzeichnet, dass die nucleofuge Abgangsgruppe A Halogen, bevorzugter Chlor und/oder Brom und noch bevorzugter Chlor bedeutet.
44. Verfahren nach einem der Ansprüche 37 bis 43, dadurch gekennzeichnet, dass das Carbonsäuresalz der Formel (II) mit der Organosiliciumverbindung der Formel (III) in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch umgesetzt wird, aus dem das dabei gebildete Metallsalz der Formel MA_k ausfällt.

45. Verfahren nach Anspruch 44, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch N,N-Dimethylformamid und/oder N,N-Dimethylacetamid eingesetzt wird.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Silylalkylester, insbesondere von Anthracen- und Phenanthrenkarbonsäuren, ein Verfahren zu deren Herstellung, Zusammensetzungen und Polysiloxan-Zusammensetzungen, die die Silylalkylester enthalten und insbesondere in der Halbleiterindustrie zur Herstellung von anti-reflexierenden Schichten für photolithographische Anwendungen eingesetzt werden können.